

SET HIGHLIGHTING OFF
SET COMMAND COMPLETED

SEL L4 1- PN,APPS
L5 SEL L4 1- PN APPS : 2 TERMS

SEA L5
L6 1 L5

DEL L6- Y
FSORT L4
L6 1 FSO L4

0 Multi-record Families
1 Individual Record Answer 1
0 Non-patent Records

SET SMARTSELECT OFF
SET COMMAND COMPLETED

SET HIGHLIGHTING DEF
SET COMMAND COMPLETED

=> D BIB ABS 1-
YOU HAVE REQUESTED DATA FROM 1 ANSWERS - CONTINUE? Y/(N) :y

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT
AN 1987-120062 [17] WPIDS
DNC C1987-050106
TI Transparent film used for permeable membrane - contains P-hydroxy benzoic acid, terephthalic acid and ethylene glycol residual radical.
DC A28 A88 J01
PA (NIRA) UNITIKA LTD
CYC 1
PI JP 62064832 A 19870323 (198717)* 3p <--
ADT JP 62064832 A JP 1985-207236 19850918
PRAI JP 1985-207236 19850918
AN 1987-120062 [17] WPIDS
AB JP 62064832 A UPAB: 19930922
Transparent film comprises components (I) 24-64 mol.%, residual radical of p-hydroxy benzoic acid. (II) 38-18 mol.%, residual radical of terephthalic acid. (III) 38-18 mol.% residual radical of ethylene glycol. (where mol. ratio of (II)/(III) is 1). and compsn. forms an anisotropic molten body with more than 0.4 intrinsic viscosity.
Pref. in the mfr. of a transparent film the polyester is dissolved in trifluoroacetic acid and solvent is evaporated out. Pref. intrinsic viscosity of polyester liq. crystal above 0.4, (0.55). (in mixed solvent, 50/50, 1,1,2,2-tetrachloroethane/phenol, at 30 deg.C).
Pref. in film wt. liq. crystal polyester is dissolved in trifluoroacetic acid (100%). Pref. viscosity of polymer soln. at flowing 1,000 - 100,000 centipoise. Polymer soln. is flow-moulded and solvent is slowly evaporated out. Pref. film thickness is 5 micron and 2 mm.
USE/ADVANTAGE - Film is used as a permeable membrane and a specially coated film. The film is non-oriented and relatively weak; a substrate (glass or metal) can be used.
0/0

=> FSE JP08281817/PN

SEA JP08281817/PN
L7 1 JP08281817/PN

④ 日本国特許庁 (J P)

④ 特許出願公開

④ 公開特許公報 (A)

昭62-64832

④ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)3月23日

C 08 J 5/18

CFD

8115-4F

B 29 C 41/12

7446-4F

C 09 K 19/38

6556-4H

B 29 K 67:00

B 29 L 7:00

審査請求 未請求 発明の数 2 (全3頁)

④ 発明の名称 透明フィルム及びその製造方法

④ 特 願 昭60-207236

④ 出 願 昭60(1985)9月18日

④ 発 明 者 末 永 純 一 宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
④ 発 明 者 森 忠 弘 宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
④ 発 明 者 給 田 圭 三 宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内
④ 出 願 人 ユニチカ株式会社 尼崎市東本町1丁目50番地

明 細 書

1. 発明の名称

透明フィルム及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (I) (1) p-ヒドロキシ安息香酸の残基 24 ~ 64 モル%, (II) テレフタル酸の残基 8 ~ 18 モル% 及び (III) エチレングリコールの残基 38 ~ 18 モル% (ただし、(II) と (III) のモル比は 1 である。) から本質的に構成され、固有粘度 0.4 以上を有する異方性溶融物を形成しうるポリエステルよりなる透明フィルム。
(II) (1) p-ヒドロキシ安息香酸の残基 24 ~ 64 モル%, (II) テレフタル酸の残基 38 ~ 18 モル% 及び (III) エチレングリコールの残基 38 ~ 18 モル% (ただし、(II) と (III) のモル比は 1 である。) から構成され、固有粘度 0.4 以上を有する異方性溶融物を形成しうるポリエステルの、トリフルオロ酢酸に溶解して透明なポリマー溶液を得、得られた溶液

を流延し、しかるのち流延物から溶媒を揮発させることを特徴とする透明フィルムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、異方性溶融物を形成しうるポリエステルよりなる透明なフィルム及びその製造方法に関するものである。

(従来の技術)

p-ヒドロキシ安息香酸とポリエチレンテレフタレートからなる異方性溶融物を形成しうるポリエステル (以下、液晶ポリエステルという。) は、米国特許第 3,804,805 号明細書、米国特許第 3,778,410 号明細書、J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., P2043 (1976) など、W. J. Jackson 等によって報告されて以来注目され、その後、数多くの研究がなされてきた。

この液晶ポリエステルは、100 オングストローム以上の剛直セグメントを骨格とし、溶融重合で得られた際、不透明の樹脂として得られる。

(発明が解決しようとする問題点)

この液晶ポリエステルは、溶融状態で剪断を与えれば容易に配向するので、溶融成形の際、条件を工夫することによって配向状態の異なる成形物が得られる。これら溶融成形によって得られる配向状態の異なる成形物は異なる動性を示すが、いずれも不透明であった。

従来、透明、不透明にかかわらず、種々の合成高分子のフィルムが出現しているが、10オングストローム以上の断面積を主骨格とするポリマーからなり、それらが全く配向していないで透明なフィルムは知られていない。このような分子が完全に無配向なフィルムであれば、気体や液体などの低分子の透過性の改善が期待される。

したがって、本発明の目的は、液晶ポリエステルからなる透明なフィルム及びその製造方法を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

かかる目的は、特定の液晶ポリエステルを特定の溶媒に溶解して溶液とし、これを流延したのち

膜溶剤することによって達成される。

すなわち本発明は、(I) (1) p-ヒドロキシ安息香酸の残基24~64モル%、(II)テレフタル酸の残基38~18モル%及び(III)エチレングリコールの残基38~18モル% (ただし、(II)と(III)のモル比は1である。) から本質的に構成され、固有粘度0.4以上を有する異方性溶融物を形成しうるポリエステルよりなる透明フィルム及び(IV)上記異方性溶融物を形成しうるポリエステルをトリフルオロ酢酸に溶解して透明なポリマー溶液を得、得られた溶液を流延し、しかるのち流延物から溶媒を採取させることを特徴とする透明フィルムの製造方法である。

本発明に使用される液晶ポリエステルは、p-ヒドロキシ安息香酸の残基24~64モル%、テレフタル酸の残基38~18モル%及びエチレングリコールの残基38~18モル% (ただし、テレフタル酸の残基とエチレングリコールの残基のモル比は1である。) から本質的に構成される異方性溶融物を形成しうるポリエステルである。こ

- 3 -

の組成範囲外では異方性溶融物を形成しにくいので、好ましくない。

この液晶ポリエステルには、液晶性を失われぬ範囲で、好ましくは20モル%未満の範囲で、例えばビスフェノールA、ビスフェノールのようなジオール化合物、アジピン酸、アゼライン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸のようなジカルボン酸化合物、あるいは2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸などのような成分が共重合されたものであってもよい。

本発明に使用される液晶ポリエステルは、1,1,2,2-テトラクロルエタン/フェノールが重量比で50/50の溶媒を用いて30℃で測定した固有粘度が0.4以上、好ましくは0.55以上のものである。固有粘度が0.4未満では、高分子としての十分な強度を示さず、また脆くなるので、本発明の目的にそぐわない。

本発明に使用される液晶ポリエステルは、種々の方法で合成することができる。例えば、通常のポリエステル合成のように、アセチル化されたモノ

マーを用いて溶融重合することもできるし、また、特公昭56-18015号公報に開示されているように、あらかじめp-ヒドロキシ安息香酸を除く成分のみから得られたポリエステルとp-アセトキシ安息香酸とを加熱溶融し、乾留装置流下、アシドリクス反応によって共重合ポリエステルフラグメントを生成させ、次いで減圧し増粘させるという方法で製造することもできる。

本発明のフィルムを製造するには、まず上記の液晶ポリエステルをトリフルオロ酢酸に溶解する。液晶ポリエステルは、室温で攪拌すれば溶解するが、加熱しても溶しつかない。本発明においては、溶媒として100%トリフルオロ酢酸を用いることが好ましいが、透明なポリマー溶融物が得られるならば、例えば、揮発性でトリフルオロ酢酸と反応せず、かつ、比較的発明の液晶ポリエステルに対して良溶媒であるクロロホルム、メチレンクロライドなどが、好ましくは30重量%未満の範囲で混合されたものであってもよい。ポリマー溶液中の液晶ポリエステルの濃度は、液晶ポリ

- 6 -

エステルが透明均一に溶解されてきえればいかなる濃度であってもよいが、作業性からみて、流延時のポリマー溶液の粘度が1,000~100,000センチポイズであることが好ましい。

本発明においては、次いでポリマー溶液を流延し、流延物から溶媒を揮散させる。ポリマー溶液の流延及び溶媒の揮散には公知の装置や方法を採用することができる。表面のなめらかな均一なフィルムを得るためには、溶媒は徐々に揮散させることが望ましい。得られるフィルムは、その最低限の強度を保つため、5μ以上の厚さを有することが望ましく、また、溶剤を速やかに揮散させるためには、得られるフィルムの厚さが2mm以下になるようにすることが望ましい。

(実施例)

以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。

実施例 1

p-ヒドロキシ安息香酸 60 モルとポリエチレンテレフタレート 40 モルとからなる固有粘度

(1,1,2,2-テトラクロロエタン/フェノールが重量比で50/50の溶媒中、30℃で測定した。以下同じ) 0.65 の液晶ポリエステル 13 重量部をトリフルオロ酢酸 89 重量部に溶解した。得られたポリマー溶液は、透明、均一で、溶液粘度は3,000センチポイズであった。

このポリマー溶液を、水平なガラス板上に流延して、25℃で24時間かけて溶媒を徐々に揮散させた。

得られたフィルムは、厚さ200μの透明なフィルムであった。X線、偏光顕微鏡の観察により、分子が配向していないことが確かめられた。

比較例 1

実施例 1 の液晶ポリエステルを、T-ダイとニップロールを備えたエクストルーダーで押し出し成形し、厚さ200μのフィルムを得た。(溶融温度は255℃とした。)

得られたフィルムは、黄白色を帯びた全く不透明のものであった。

7 -

- 8 -

実施例 2

p-ヒドロキシ安息香酸 50 モルとポリエチレンテレフタレート 50 モルとからなる固有粘度0.68 の液晶ポリエステル 11 重量部を、トリフルオロ酢酸 89 重量部に溶解した。得られたポリマー溶液は、透明、均一で、溶液粘度は8,000センチポイズであった。

このポリマー溶液から、実施例 1 と同様の方法で厚さ100μの透明フィルムを作成した。このフィルムは、X線、偏光顕微鏡により分子が配向していないことが確かめられた。

比較例 2

実施例 2 において用いた液晶ポリエステル 10 重量部を、トリフルオロ酢酸 45 重量部とクロロホルム 45 重量部とからなる混合溶媒 90 重量部に加え、攪拌したが、白濁した溶液しか得られなかった。

この白濁したポリマー溶液を実施例 1 と同様の方法で流延し、溶媒の揮散を行ったところ、得ら

れたフィルムは白濁・不透明のものであった。

(発明の効果)

本発明の透明フィルムは、剛直分子が無配向でランダムに存在するため、気体や液体などの低分子が透過する際において特異な挙動を示すことが期待され、透過膜としての応用が期待される。

本発明の透明フィルムは、無配向であるために比較的弱く、脆いので、使用に際しては、ガラス支持体や金属支持体上に作成することが好ましい。また、本発明の透明フィルムは、透過膜のほか、特殊コーティング膜として用いることもできる。

特許出願人 エニチカ株式会社

- 9 -

- 10 -